

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2006-193584

(43)Date of publication of application : 27.07.2006

(51)Int.Cl.

*C08L 61/34 (2006. 01)*  
*C08J 5/24 (2006. 01)*  
*C08K 3/00 (2006. 01)*  
*C08K 5/353 (2006. 01)*  
*C08K 5/521 (2006. 01)*  
*C08K 5/5313 (2006. 01)*  
*C08L 101/00 (2006. 01)*

(21)Application number : 2005-005093

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.01.2005

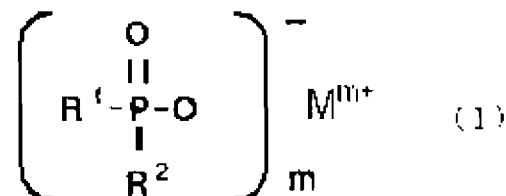
(72)Inventor : KAKIYA MINORU  
 ABE NORIHIRO  
 AKIYAMA MASANORI

(54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND PREPREG USING THE SAME

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thermosetting resin composition which has excellent adhesive strengths to polyimide films without using a halogen-based flame retardant, and to provide a prepreg using the same.

**SOLUTION:** This thermosetting resin composition comprises (A) a dihydrobenzoxazine ring-having compound, (B) a modified phenolic resin prepared by polycondensing a phenol compound and a triazine ring-having compound with an aldehyde compound, (C) a thermosetting resin, and (D) a phosphinate represented by the general formula (I) [R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are each independently a linear or branched 1 to 6C alkyl or aryl; M is at least one metal selected from the group consisting of Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na and K; (m) is an integer of 1 to 4].



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-193584

(P2006-193584A)

(43) 公開日 平成18年7月27日(2006.7.27)

(51) Int.Cl.

F1

テーマコード(参考)

CO8L 61/34 (2006.01)

CO8L 61/34

4F072

CO8J 5/24 (2006.01)

CO8J 5/24 CFB

4J002

CO8K 3/00 (2006.01)

CO8K 3/00

CO8K 5/353 (2006.01)

CO8K 5/353

CO8K 5/521 (2006.01)

CO8K 5/521

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2005-5093(P2005-5093)

(22) 出願日

平成17年1月12日(2005.1.12)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 垣谷 稔

茨城県下館市大字小川1500番地 日立

化成工業株式会社下館事業所内

(72) 発明者 阿部 紀大

茨城県下館市大字小川1500番地 日立

化成工業株式会社下館事業所内

(72) 発明者 秋山 雅則

茨城県下館市大字小川1500番地 日立

化成工業株式会社下館事業所内

Fターム(参考) 4F072 AA06 AA09 AD18 AD19 AD22

AD23 AG03 AH02 AH21 AJ04

AL13

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物及びこれを用いたブリブレッグ

(57) 【要約】

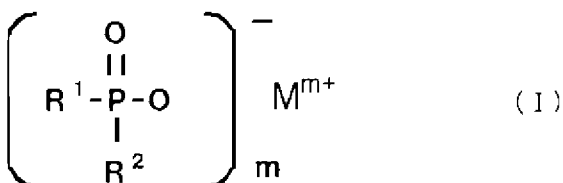
【課題】

ハロゲン系難燃剤を使用せずに、ポリイミドフィルムとの接着強度が優れている熱硬化性樹脂組成物及びこれを用いたブリブレッグを提供する。

【解決手段】

(A) ジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物と、(B) フェノール類とトリアジン環を有する化合物とアルデヒド類を重縮合させてなる変性フェノール樹脂と、(C) 熱硬化性樹脂と、(D) 下記一般式(1)で表されるホスフィン酸塩と、を含有する熱硬化性樹脂組成物。

【化1】



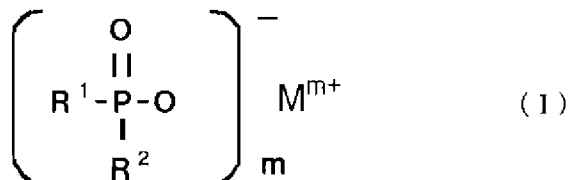
(一般式(1)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は各々独立に、直鎖状の若しくは枝分かれした炭素数1～6のアルキル基又はアリール基を示し、MはMg・Ca・Al・Sb・Sn・Ge・T

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

(A) ジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物と、(B) フェノール類とトリアジン環を有する化合物とアルデヒド類を重縮合させてなる変性フェノール樹脂と、(C) 熱硬化性樹脂と、(D) 下記一般式(I)で表されるホスフィン酸塩と、を含有する熱硬化性樹脂組成物。

## 【化1】



(一般式(I)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は各々独立に、直鎖状の若しくは枝分かれた炭素数1～6のアルキル基又はアリール基を示し、MはMg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na及びKからなる群より選択される金属類の少なくとも1種であり、mは1～4の整数である。)

## 【請求項2】

(D)成分の配合量が、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の有機固形分の総量100重量部に対し、0.5～9重量部である請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

## 【請求項3】

(A)成分、(B)成分、(C)成分の配合量が、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の有機固形分の総量100重量部に対し、(A)成分が35～75重量部、(B)成分が10～25重量部、(C)成分が10～45重量部である請求項1又は2に記載の熱硬化性樹脂組成物。

## 【請求項4】

さらに(E)縮合リン酸エステル及び(F)無機充填剤を含有する請求項1～3のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

## 【請求項5】

(E)成分の配合量が、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の有機固形分の総量100重量部に対し、5～35重量部であり、かつ(F)成分の配合量が、(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分及び(E)成分の有機固形分の総量100重量部に対し、30～100重量部である請求項4記載の熱硬化性樹脂組成物。

## 【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を基材に含浸、乾燥してなるプリプレグ。

## 【請求項7】

プリプレグの総重量中の熱硬化性樹脂組成物の含有量が40～70重量%であり、かつ樹脂流れが1～12重量%である請求項6記載のプリプレグ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、熱硬化性樹脂組成物及びこれを用いたプリプレグに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、環境問題や人体に対する安全性についての関心の高まりに伴って、電気・電子機

器においては、従来からの難燃性に加えて、より少ない有害性、より高い安全性という要求が増大している。すなわち、電気・電子機器は、単に燃えにくいだけでなく、有害ガスや発煙等の発生が少ないことが要望されている。

【0003】

電気・電子機器の配線に使用されるフレキシブルプリント配線板は、フレキシブル銅張積層板、カバーレイ、接着剤フィルム及びプリプレグ等により構成されている。前記プリプレグには、難燃剤として臭素が含まれる臭素化エポキシ樹脂、特にテトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂が一般に使用されている。

【0004】

そこで、ハロゲン元素を含有せずに難燃化するため、フェノール類、アミン類、及び、ホルムアルデヒドから得られるジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物を主材として、無機系難燃剤、窒素系難燃剤、リン系難燃剤を配合した熱硬化性樹脂組成物が開発されている（例えば、特許文献1及び2参照）。

【0005】

上記熱硬化性樹脂組成物を用いて作製されたプリプレグは、フレキシブルリジッド配線板におけるフレキシブル部とリジッド部の一体化成形において、良好な成形性、吸湿耐熱性（はんだ耐熱性）を有する。しかし、フレキシブル部に使用されているポリイミドフィルムとの接着強度が低いという問題がある。

【特許文献1】特開平2-69567号公報

【特許文献2】特開平7-3121号公報

【特許文献3】特開平05-114784号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、かかる状況を鑑みてなされたものであり、ハロゲン系難燃剤を使用せずに、ポリイミドフィルムとの接着強度に優れた熱硬化性樹脂組成物及びそれを用いたプリプレグを提供するものである。

【課題を解決するための手段】

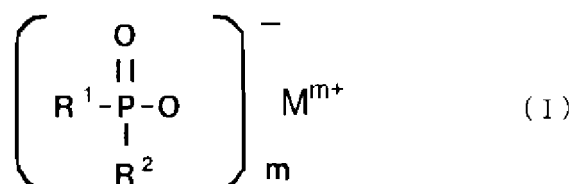
【0007】

本発明は、次の(1)～(9)に関する。

(1) (A)ジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物と、(B)フェノール類とトリアジン環を有する化合物とアルデヒド類を重縮合させてなる変性フェノール樹脂と、(C)熱硬化性樹脂と、(D)下記一般式(I)で表されるホスフィン酸塩と、を含有する熱硬化性樹脂組成物。

【0008】

【化1】



(一般式(I)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は各々独立に、直鎖状の若しくは枝分かれした炭素数1～6のアルキル基又はアリール基を示し、MはMg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na及びKからなる群より選択される金属類の少なくとも1種であり、mは1～4の整数である。)

【0009】

(2) (D)成分の配合量が、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の有機固形分の総

(3) (A)成分、(B)成分、(C)成分の配合量が、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の有機固形分の総量100重量部に対し、(A)成分が35～75重量部、(B)成分が10～25重量部、(C)成分が10～45重量部である項(1)又は(2)に記載の熱硬化性樹脂組成物。

(4) さらに(E)縮合リン酸エステル及び(F)無機充填剤を含有する項(1)～(3)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(5) (E)成分の配合量が、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の有機固形分の総量100重量部に対し、5～35重量部であり、かつ(F)成分の配合量が、(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分及び(E)成分の有機固形分の総量100重量部に対し、30～100重量部である項(4)に記載の熱硬化性樹脂組成物。

(6) 項(1)～(5)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を基材に含浸、乾燥してなるプリプレグ。

(7) プリプレグの総重量中の熱硬化性樹脂組成物の含有量が40～70重量%であり、かつ樹脂流れが1～12重量%である項(6)に記載のプリプレグ。

【発明の効果】

【0010】

本発明における熱硬化性樹脂組成物及びこれを用いたプリプレグは、ハロゲン系難燃剤を使用せずに、ポリイミドフィルムとの接着強度が優れているという効果を奏する。その結果、フレキシブルリジッド配線板等、広範囲の用途に適用可能なプリプレグを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明について詳細に説明する。

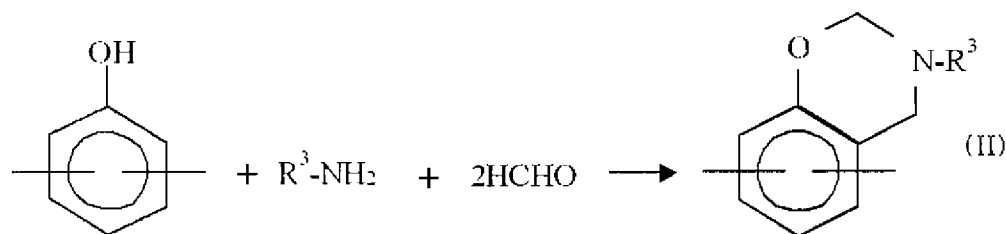
本発明の熱硬化性樹脂組成物は、(A)ジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物と、(B)フェノール類とトリアジン環を有する化合物とアルデヒド類を重縮合させてなる変性フェノール樹脂と、(C)熱硬化性樹脂と、(D)前記一般式(I)で表されるホスフィン酸塩を含有することを特徴とする。

【0012】

本発明における(A)ジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物は、ジヒドロベンゾオキサジン環の開環反応により硬化するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、フェノール性水酸基を有する化合物、ホルムアルデヒド及び1級アミンから、下記一般式(II)により合成される化合物等が挙げられる。前記(A)ジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物は、1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0013】

【化2】



(一般式(II)中、R³はアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基又はアルキル基若しくはアルコキシル基で置換されたフェニル基を示す。)

【0014】

上記フェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば、多官能フェノール、ビフェノール化合物、ビスフェノール化合物、トリスフェノール化合物、テトラフェノール化合

ル、ヒドロキノン、レゾルキノール等が挙げられる。前記ビスフェノール化合物としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF又はその位置異性体、ビスフェノールS、テトラフルオロビスフェノールA等が挙げられる。前記フェノール樹脂としては、例えば、レゾール樹脂、フェノールノボラック樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、アルキルフェノール樹脂、メラミンフェノール樹脂、ベンゾグアナミンフェノール樹脂、フェノール変性ポリブタジエン等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0015】

上記ホルムアルデヒドとしては、例えば、ホルマリン、パラホルムアルデヒド等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。上記1級アミンとしては、例えば、メチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、置換アニリン等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0016】

前記(A)ジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物の合成は、例えば、前記フェノール性水酸基を有する化合物と前記1級アミンとの混合物を、70℃以上に加熱した前記ホルムアルデヒド中に添加して、70～110℃、好ましくは74～105℃、より好ましくは78～100℃で20～120分間反応させ、その後120℃以下の温度、減圧度10kPa～50kPaの減圧下にて減圧濃縮して乾燥することにより行うことができる。

【0017】

また、前記フェノール性水酸基を有する化合物等の性質に応じて、有機溶剤等の溶媒を用いてもよく、例えば、前記フェノール性水酸基を有する化合物を有機溶剤に溶解し、これに前記ホルムアルデヒド及び前記1級アミンを順次添加して、70～110℃、好ましくは74～105℃、より好ましくは78～100℃で2～12時間反応させ、その後120℃以下の温度、減圧度10kPa～50kPaの減圧下にて減圧濃縮して乾燥することにより前記合成を行うこともできる。

【0018】

前記有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤；テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；N-メチルピロリドン、N、N'-ジメチルホルムアミド、N、N'-ジエチルアセトアミド等のアミド系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤；酢酸エチル、メチルセロソルブアセテート等のエステル系溶剤；ブチロニトリル等のニトリル系溶剤などが挙げられる。これらは、単独又は2種類以上を組み合わせ使用される。前記有機溶剤としては、入手の容易さ及びアルデヒド類との親和性の見地から、メタノールが好ましい。

【0019】

本発明における前記(A)ジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物の添加量は、低誘電正接、弾性率、耐熱性、低吸水性、高T<sub>g</sub>(ガラス転移温度)の確保、難燃性及び加工性等の見地から、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の有機固形分の総量100重量部に対し、35～75重量部が好ましく、35～65重量部がより好ましく、55～65重量部が特に好ましい。この添加量が35重量部未満であると、難燃効果が小さく難燃性UL94V-0の確保が困難になる傾向にあり、75重量部を超えると、加工性が低下する傾向にある。

【0020】

本発明における(B)変性フェノール樹脂を得るために使用されるフェノール類としては、例えば、フェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等の多価フェノール類；クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール等のアルキルフェノール類；アミノフェノール；フェニルフェノールなどが挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

## 【0021】

本発明における(B)変性フェノール樹脂を得るために使用されるトリアジン環を有する化合物としては、例えば、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン等のグアナミン誘導体；シアヌル酸、メチルシアヌレート、エチルシアヌレート等のシアヌル酸誘導体；イソシアヌル酸、メチルイソシアヌレート、エチルシアヌレート等のイソシアヌル酸誘導体などが挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。前記トリアジン環を有する化合物は、種類、使用量等を目的に応じて選定し、窒素原子含有量を調整することにより、難燃性、反応性及び耐熱性を調整することができると考えられる。前記トリアジン環を有する化合物は、耐熱性、難燃性及び入手の容易さの見地から、メラミンが好ましい。

## 【0022】

本発明における(B)変性フェノール樹脂を得るために使用されるアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、テトラオキシメチレン等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。前記アルデヒド類としては、取扱いの容易さの見地から、ホルムアルデヒドが好ましく、ホルマリン又はパラホルムアルデヒドが特に好ましい。

## 【0023】

本発明における(B)変性フェノール樹脂の合成は、例えば、上記フェノール類、上記トリアジン環類を有する化合物及び上記アルデヒド類を主原料として、窒素含有率が7～22重量%、水酸基当量が110～160g/eqとなる配合で、触媒下にて反応させることにより行うことができる。前記触媒としては、前記トリアジン環を有する化合物の溶解性を見地から、塩基性触媒が好ましく、触媒残として金属類を残さないという見地から、非金属系の触媒がより好ましく、アミン類が特に好ましい。前記反応は、安定制御の見地から、有機溶剤等の溶媒の存在下で行われることが好ましい。

## 【0024】

前記有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤；テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；N-メチルピロリドン、N、N'-ジメチルホルムアミド、N、N'-ジエチルアセトアミド等のアミド系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤；酢酸エチル、メチルセロソルブアセテート等のエステル系溶剤；ブチロニトリル等のニトリル系溶剤などが挙げられる。これらは、単独又は2種類以上を組み合わせ使用される。前記反応の順序は、特に制限はなく、前記主原料の全てを同時に反応させることも、前記主原料の内の2種を先に選択的に反応させることもできる。前記反応によって得られた反応生成物には、中和、水洗、加熱処理、蒸留等を常法に従って行い、未反応のフェノール類、アルデヒド類、メチロール基、溶媒等を除去することが好ましい。

## 【0025】

上記(B)変性フェノール樹脂の合成における前記アルデヒド類の添加量は、分子量の制御及び収率の見地から、フェノール類1モルに対して、0.2～1.5モルが好ましく、0.3～1.2モルがより好ましく、0.4～0.8モルが特に好ましい。この添加量が0.2モル未満であると、残留フェノール類が多くなり収率が低下する傾向にあり、1.5モルを超えると、分子量が大きくなり硬化剤として使用することが困難になる傾向にある。

## 【0026】

また、前記フェノール類と前記トリアジン環を有する化合物との添加量の重量比は、樹脂化の容易さ及び難燃性を見地から、フェノール類/トリアジン環を有する化合物=10～98重量部/90～2重量部であることが好ましく、25～95重量部/75～5重量部であることがより好ましく、50～95重量部/50～5重量部であることが特に好ましい。この重量比において、トリアジン環を有する化合物の重量比が2重量部未満である

と、難燃効果が小さくUL94V-0の確保が困難になる傾向にあり、90重量部を超えると反応を制御することが困難になる傾向にある。本発明における(B)変性フェノール樹脂は、1種類を単独又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0027】

本発明における前記(B)変性フェノール樹脂の添加量は、耐熱性及び熱硬化反応性の見地から、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の有機固形分の総量100重量部に対し、10～25重量部が好ましく、15～25重量部がより好ましく、15～20重量部が特に好ましい。この添加量が10重量部未満であると、難燃効果が小さく難燃性UL94V-0の確保が困難になる傾向にあり、25重量部を超えると、信頼性、耐熱性が低下する傾向にある。

【0028】

本発明における(C)熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂等が挙げられる。前記エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ化合物、複素環式エポキシ化合物、ジグリシルエステル系エポキシ化合物等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。前記熱硬化性樹脂としては、難燃性、Tg等の樹脂特性のバランスの見地から、ビスフェノールF型エポキシ樹脂及び／又はフェノールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。

【0029】

本発明における前記(C)熱硬化性樹脂の添加量は、低誘電正接、弾性率、高Tgの確保、難燃性及び加工性を見地から、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の有機固形分の総量100重量部に対し、10～45重量部が好ましく、15～45重量部がより好ましく、15～35重量部が特に好ましい。この添加量が10重量部未満であると、加工性が低下する傾向にあり、45重量部を超えると、難燃効果が小さく難燃性UL94V-0の確保が困難になる傾向にある。

【0030】

本発明に用いられる(D)ホスフィン酸塩において、前記一般式(I)中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、第三-ブチル基、n-ペンチル基、フェニル基等が挙げられる。前記(D)ホスフィン酸塩の80重量%以上は、プリプレグに用いた際の信頼性を見地から、(D)ホスフィン酸塩の粒子の粒度が10μm以下の(D)ホスフィン酸塩であることが好ましく、5μm以下の(D)ホスフィン酸塩であることがより好ましく、3μm以下の(D)ホスフィン酸塩であることが特に好ましい。この粒子の粒度が10μmを超えると、基材のフィラメント間に粒子が入っていくことが困難になり、樹脂成分と粒子成分の分離が発生しやすくなるため、0.06mm以下の薄物プリプレグに用いることが困難になる傾向にある。前記(D)ホスフィン酸塩は、単独又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0031】

本発明における前記(D)ホスフィン酸塩の添加量は、接着性及び成形性を見地から、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の有機固形分の総量100重量部に対し、0.5～9重量部が好ましく、0.5～7重量部がより好ましく、0.5～5重量部が特に好ましい。この添加量が0.5重量部未満であると、ポリイミドフィルムとの接着性が不十分になる傾向にあり、9重量部を超えると、成形性が低下する傾向にある。

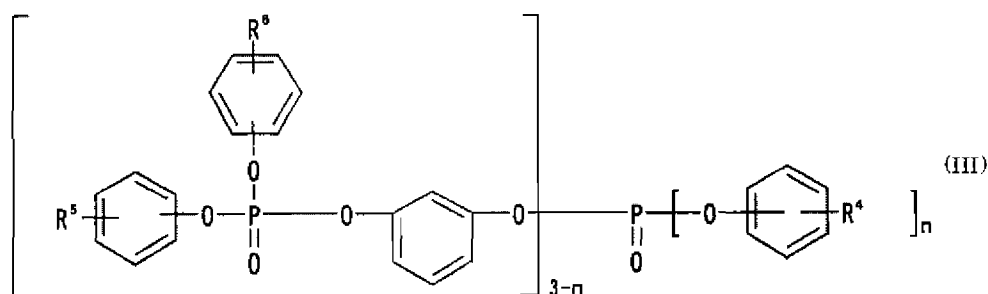
【0032】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、(E)縮合リン酸エステルを含有することが好ましい。前記(E)縮合リン酸エステルとしては、例えば、下記一般式(II)で表される構造を有するものが挙げられる。

【0033】



【化3】



(一般式(III)中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は各々独立に、アルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基などからなる。nは1～3の整数である。)

【0034】

上記(E)縮合リン酸エステルは、リン酸エステルを縮合させて高融点化したものであって、高温耐薬品性、耐湿耐熱性及び難燃性を向上させるとともに、Tgが大幅に低下することを防ぎ熱膨張率を調整する効果があると考えられる。前記(E)縮合リン酸エステルの添加量は、難燃性、耐湿耐熱性及び高Tgの確保の見地から、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の有機固形分の総量100重量部に対し、5～35重量部が好ましく、10～25重量部がより好ましく、15～25重量部が特に好ましい。この添加量が5重量部未満であると、難燃効果が小さく難燃性UL94V-0の確保が困難になる傾向にあり、35重量部を超えると、信頼性及び耐熱性が低下する傾向にある。

【0035】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、(F)無機充填剤を含有することが好ましい。前記(D)無機充填剤は、公知の材料を用いることができ、特に限定されず、使用する目的に応じて選択することができる。前記(F)無機充填剤としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ゼオライト、ハイドロタルサイト等の無機水和物、クレー、タルク、ワラストナイト、マイカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミナ、シリカ、ガラス粉等の汎用に使われている無機充填剤、ホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、ヒドロキシスズ酸亜鉛等のB又はSn系充填剤、酸化亜鉛、酸化スズ等の金属酸化物などが挙げられる。これらは、単独又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0036】

前記(F)無機充填剤は、例えば、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、モリブデン酸亜鉛等によってコーティング又は表面処理を行い、有機成分との接着性を向上させることが好ましい。前記(F)無機充填剤の添加量は、難燃性及びはんだ耐熱性を見地から、(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分及び(E)成分の有機固形分総量100重量部に対し、30～100重量部が好ましく、40～90重量部がより好ましく、45～75重量部が特に好ましい。この添加量が30重量部未満であると、難燃効果が小さく難燃性UL94V-0の確保が困難になる傾向にあり、100重量部を超えると、はんだ耐熱性が低下する傾向にある。

【0037】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、硬化促進剤を含有してもよい。前記硬化促進剤としては、例えば、イミダゾール系化合物、第2級アミン、第3級アミン等が挙げられる。前記イミダゾール系化合物としては、例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾリン、2,4-ジメチルイミダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリン等が挙げられる。前記イミ

ダゾール系化合物は、マスク化剤によりマスクされていてもよい。前記マスク化剤としては、例えば、アクリロニトリル、フェニレンジイソシアネート、トリイジンイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、メチレンビスフェニルイソシアネート、メラミンアクリレート等が挙げられる。前記第2級アミンとしては、例えば、モルホリン、ピペリジン、ピロリジン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジベンジルアミン、ジシクロヘキシルアミン、N-アルキルアリールアミン、ピペラジン、ジアリルアミン、チアゾリジン、チオモルホリン等が挙げられる。前記第3級アミンとしては、例えば、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジアミノメチル)フェノール等が挙げられる。これらは、単独又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0038】

前記硬化促進剤の添加量は、耐熱性及び高Tgの確保の見地から、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の有機固形分の総量100重量部に対し、0.01~10重量部が好ましく、0.05~5重量部がより好ましく、0.1~3重量部が特に好ましい。

【0039】

本発明の熱硬化性樹脂組成物を基材に含浸させ、乾燥させることにより、プリプレグを作製することができる。上記プリプレグを作製する際に使用される基材としては、例えば、Eガラス、Cガラス、Dガラス、Sガラス等を使用したガラス繊維織布などが挙げられる。前記基材としては、シランカップリング剤で表面処理が施されているものが好ましい。この表面処理に用いるシランカップリング剤は、従来公知のものが使用できる。

【0040】

プリプレグの熱硬化性樹脂組成物の含有量(樹脂分)は、成形性の見地から、重量法にて測定した際に40~70重量%であることが好ましく、55~70重量%であることがより好ましく、60~67重量%であることが特に好ましい。この熱硬化性樹脂組成物の含有量が40重量%未満であると、成形が困難となる傾向にあり、70重量%を超えると、プレス成形後の樹脂のしみ出しを小さく抑えることが困難となる傾向にある。

【0041】

また、プリプレグの樹脂流れは、成形性の見地から、IPC-TM-650 No. 2.3.18に準拠して測定した際に1~12重量%であることが好ましく、2~8重量%であることがより好ましく、2~6重量%であることが特に好ましい。この樹脂流れが1重量%未満であると、成形が困難となる傾向にあり、12重量%を超えると、プレス成形時の樹脂の染み出し量が多くなり、プリプレグとしての適用範囲が制限される傾向にある。

【実施例】

【0042】

以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(原料の準備)

(A)成分：ジヒドロベンゾオキサジン環を有する樹脂

ビスフェノールF 1000gとメタノール920gとを5リットルフラスコに配合し、300rpmの攪拌速度で1時間攪拌溶解した。次いで、この溶液にパラホルムアルデヒドを652g加え、300rpmの攪拌速度で30分間攪拌溶解した。引き続き300rpmの攪拌速度で攪拌しつつ、アニリン930gを、滴下終了時に溶液の温度が78~80℃になるように調整しながら、1時間かけて滴下した。その後、この溶液の温度を78~80℃に調整しながら、還流下において7時間反応させた後、減圧度47.8kPaで減圧濃縮を開始した。この減圧度を保ったまま濃縮を継続し、溶液の温度が110℃になった時点で、減圧度を11.97kPaに変更した。そのまま濃縮を続け、流出液が見られなくなった時点で樹脂をバットに取り出して、軟化点が78℃のジヒドロベンゾオキサジン環を主成分とする樹脂を得た。

【0043】

(B)成分：フェノール類とトリアジン環を有する化合物とアルデヒド類を重縮合させて

#### なる変性フェノール樹脂

フェノール94重量部に41.5重量%ホルムアルデヒド29重量部、及びトリエチルアミン0.47重量部を加え、80℃にて3時間反応させた。次いで、メラミンを19重量部加え、さらに1時間反応させた後、常圧下にて濃縮により水を除去しながら120℃まで昇温し、温度を保持したまま2時間反応させた。その後、常圧下にて濃縮により水を除去しながら180℃まで昇温し、減圧度11.97kPaの減圧濃縮により未反応のフェノールを除去して、軟化点136℃のフェノールとメラミンの重縮合物を得た（以下、メラミン変性フェノール樹脂と呼ぶ）。

#### 【0044】

（C）成分：熱硬化性樹脂として、フェノールノボラック型エポキシ樹脂YDPN-638P（東都化成株式会社製、製品名）を用意した。（D）成分：一般式（I）で表されるホスフィン酸塩として、エクソリットOP940（ホスフィン酸のアルミ塩（一般式（I）中のR<sup>1</sup>：メチル基、R<sup>2</sup>：エチル基、M：Al、m：3であるもの）、クラリアント株式会社製、製品名）を用意した。（E）成分：縮合リン酸エステルとして、PX-200（大八化学工業株式会社製、製品名）を用意した。（F）成分：無機充填剤として、水酸化アルミニウムCL-303（残留イオン等が少なく（ローソーダグレード）粒子径が3μm～5μmのもの、住友化学株式会社製、製品名）を用意した。硬化促進剤として、1-ベンジル-2-メチルイミダゾールであるエビキュアEMI-24（ジャパンエポキシレジン株式会社製、製品名）を用意した。

#### 【0045】

（フレキシブル部とリジッド部の作製）

厚さ25μmのポリイミドフィルムの片面に厚さ18μmの銅張されたベースフィルム（東レ・デュボン株式会社製、製品名：デュボン パイラックスRAC）を用いて回路形成後、厚さ20μmのポリイミドフィルム（東レ・デュボン株式会社製、製品名：カプトン100V）に、特願平05-114784号公報記載のポリイミド系接着剤が厚さ30μmで塗布されたカバーフィルムを積層して、フレキシブル部を作製した。また、絶縁層厚さ0.2mm、銅箔厚さ35μmの両面銅張積層板（日立化成工業株式会社製、製品名：MCL-BE-67G）に回路加工し、リジッド部を作製した。

#### 【0046】

（実施例1）

まず、上記の原料を表1「実施例1」記載の有機固形分の配合比（重量基準、単位：重量部）で混合することにより、熱硬化性樹脂組成物を得た。次いで、前記熱硬化性樹脂組成物とメチルエチルケトンとを配合し、熱硬化性樹脂組成物溶液を作製した。前記メチルエチルケトンは、熱硬化性樹脂組成物溶液の不揮発分が75重量%となる量を配合した。次いで、塗工機を用いて、プリプレグの樹脂分が65重量%、樹脂流れが4重量%となるようにコンマコオータのギャップを調整しながら、前記熱硬化性樹脂組成物溶液をIPC品番#1080のガラスクロスに含浸し、乾燥、半硬化させて、プリプレグを得た。なお、樹脂分は重量法にて測定し、樹脂流れはIPC-TM-650No. 2.3.18に準拠して測定した。

#### 【0047】

上記フレキシブル部の両面に、上記プリプレグ及び上記リジッド部を内側からこの順序で重ね、圧力2.9MPa、温度190℃の条件で90分間加熱加圧して、一体化した。この積層後の基板に回路加工をして、図1に示したフレキシブルリジッド配線板を作製した。

#### 【0048】

（実施例2）

熱硬化性樹脂組成物における有機固形分の配合比を表1「実施例2」記載の比率にした以外は、実施例1と同様にしてプリプレグ及びフレキシブルリジッド配線板を得た。

#### 【0049】

（実施例3）

熱硬化性樹脂組成物における有機固形分の配合比を表1「実施例3」記載の比率にした以外は、実施例1と同様にしてプリプレグ及びフレキシブルリジッド配線板を得た。

【0050】

(比較例1)

熱硬化性樹脂組成物における有機固形分の配合比を表1「比較例1」記載の比率にした以外は、実施例1と同様にしてプリプレグ及びフレキシブルリジッド配線板を得た。

【0051】

【表1】

原料	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
(A)成分: ジヒドロベンゾオキサジン 環を有する樹脂	60	60	60	60
(B)成分: メラミン変性フェノール樹脂	20	20	20	20
(C)成分: フェノールノボラック型 エポキシ樹脂	20	20	20	20
(D)成分: ホスフィン酸塩	1	5	10	0
(E)成分: 縮合リン酸エステル	20	20	20	20
(F)成分: 無機充填剤	70	70	70	70
硬化促進剤: 1-ベンジル-2-メチル イミダゾール	0.5	0.5	0.5	0.5

※:表1中の値は、各成分の有機固形分の配合比(重量基準、単位:重量部)である。

【0052】

実施例1～3及び比較例1のプリプレグ及びフレキシブルリジッド配線板それぞれの、以下の特性を調べた。

(1)成形性

前記フレキシブルリジッド配線板のボイドの有無、及び、リジッド部端面からフレキシブル部への樹脂のしみ出し量を測定し、成形性を評価した(図1参照)。

(2)耐湿耐熱性(はんだ耐熱性)

前記フレキシブルリジッド配線板の、フレキシブル部とリジッド部の積層部を50mm×50mmに切断した試験片5つを、121℃、2130hPaの条件のプレッシャークッカー処理装置(株式会社平山製作所製、製品名:HA-300M)内に1～2時間保持後、260℃に加熱されたはんだ槽に30秒間沈め、ふくれの発生の有無を肉眼にて観察した。表中の各記号は、○:変化なし、△:ふくれ発生を意味する。

(3)ポリイミドフィルムへの接着強度

前記プリプレグと厚さ20μmのポリイミドフィルムとを圧力2.9MPa、温度190℃の条件で90分間加熱加压して一体化した後、エッチングにより前記プリプレグ上に1cm幅の前記ポリイミドフィルムのラインを形成し、AUTOGRAPH S-100(株式会社島津製作所製、製品名)を使用して、前記プリプレグに対する前記ポリイミドフィルムの90度方向の接着強度を測定した。

各特性評価結果を表2に示した。

【0053】

【表2】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
成形性	ポイド発生	無	無	有	無
	樹脂のしみ出し量(mm)	0.2	0.2	0.2	0.2
耐湿耐熱性	PCT1時間	〇〇〇〇〇	〇〇〇〇〇	〇〇〇〇〇	〇〇〇〇〇
	PCT2時間	〇〇〇〇〇	〇〇〇〇〇	△△△△△	〇〇〇〇〇
ポリイミドフィルムへの 接着強度(kN/m)		0.6	0.6	0.6	0.1

【0054】

表2の結果から、本発明のホスフィン酸塩を添加した実施例1～3は、ホスフィン酸塩を添加していない比較例に比べて、ポリイミドフィルムへの接着強度が大幅に向上していることが確認された。さらに、ホスフィン酸塩の添加量が(A)成分、(B)成分及び(C)成分の有機固形分の総量100重量部に対し、0.5～9重量部の範囲内である実施例1及び2は、成形性及び耐湿耐熱性(はんだ耐熱性)を維持しつつ、接着強度が向上していることが確認された。

【0055】

以上の説明及び表1、2から明らかなように、ベンゾオキサジン環を有する化合物を主成分とするハロゲンフリー樹脂組成物に、ホスフィン酸塩を添加することにより、ポリイミドフィルムへの接着強度を大幅に向上させることができた。その結果、フレキシブルリジッド配線板等、広範囲の用途に適用可能なプリプレグを提供することが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【0056】

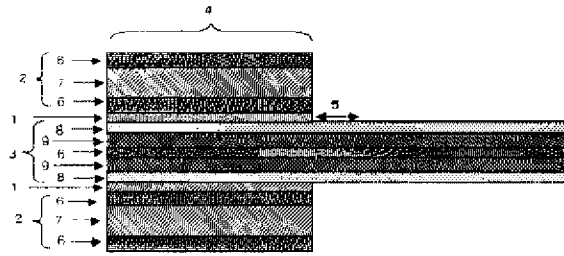
【図1】実施例1～3及び比較例1で用いたフレキシブルリジッド配線板を示す断面図である。

【符号の説明】

【0057】

- 1……プリプレグ
- 2……リジッド部
- 3……フレキシブル部
- 4……フレキシブル部とリジッド部の積層部
- 5……樹脂の染み出し量の測定位置
- 6……銅箔
- 7……基材
- 8……ポリイミドフィルム
- 9……ポリイミド系接着剤

【図1】



(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 K 5/5313 (2006.01)	C 0 8 K 5/5313	
C 0 8 L 101/00 (2006.01)	C 0 8 L 101/00	

ドターム(参考) 4J002 AA02X CC28W CD00X EU226 EW137 FD146 FD157 GF00 GQ05

【要約の続き】

i、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na及びKからなる群より選択される金属類の少なくとも1種であり、mは1～4の整数である。)

【選択図】 なし